

# **FIBROUS ABSORBENT ARTICLES HAVING ENHANCED DEODORIZING PROPERTIES**

**Publication number:** CN1016491 (B)

**Publication date:** 1992-05-06

**Inventor(s):** MARCUS BONITA KRISTOFFERSEN [US]; GIOFFRE ANTHONY JOSEPH [US] +

**Applicant(s):** UOP INC [US] +

**Classification:**


- international: **A61F13/00; A61F13/15; A61F13/20; A61F13/472; A61F13/49; A61F13/53; A61F5/44; A61L27/00; B01D53/34; B01J20/10; B01J20/18; B01J20/28; B32B5/30; D06M11/00; D06M11/79; D06M23/00; A61F13/00; A61F13/15; A61F13/20; A61F5/44; A61L27/00; B01D53/34; B01J20/10; B01J20/28; B32B5/22; D06M11/00; D06M23/00; (IPC1-7): A61F13/00; A61F5/44; A61L27/00; B01J20/18; B32B5/30**


- European:


**Application number:** CN19881009236 19881203

**Priority number(s):** US19870128649 19871204

**Also published as:**

 CN1037646 (A)

 J P2006659 (A)

 CA1300316 (C)

Abstract not available for CN 1016491 (B)

Abstract of corresponding document: **JP 2006659 (A)**

**PURPOSE:** To obtain a fibrous absorbent having deodorizing property suitable for sanitary pads by dispersing a specified crystalline siliceous molecular sieve in an effective amt. to decrease the odor of body fluids into a fibrous material having a shape suitable to absorb body fluids. **CONSTITUTION:** This crystalline siliceous molecular sieve is produced from a mixture of Y-zeolite and silicalite of silica polyhedrons. The molecular sieve has tetrahedral frameworks in which at least 90% of oxide units are silicon oxide tetrahedrons, and has at least 5.5 Å pore diameter, ≤10 wt.% water absorptivity under standard conditions and >35 molar ratio of silicon oxide/ alumina (preferably 200 to 500).

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide



(12) 发明专利申请审定说明书

[21] 申请号 88109236

[51] Int.Cl<sup>3</sup>

[44] 审定公告日 1992年5月6日

A61F 13/00

[22] 申请日 88.12.3

[30] 优先权

[32] 87.12.4 [33] US [31] 128,649

[71] 申请人 环球油品公司

地 址 美国伊利诺伊州

[72] 发明人 邦能达·克里斯托森森·马卡斯  
安东尼·约瑟夫·吉奥弗里

A61F 5/44 A61L 27/00

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司  
代理人 卢新华

B01J 20/18 B32B 5/30

说明书页数: 附图页数:

[54] 发明名称 具有增强的除臭性能的纤维吸附制品

[57] 摘要

纤维吸附制品如可换尿布、月经用品、伤口敷料、绷带、失禁垫、揩擦物、内衣、鞋垫等, 含有有效量的硅质结晶分子筛, 具有增强的吸附排除液体气味的性能, 上述分子筛具有至少约 3.5 Å 的孔径, 及相当低的水吸附容量。



△  
▽

## 权 利 要 求 书

1. 一种用于吸附体液的纤维吸附制品，含有制成一定结构，适于吸附体液的纤维材料和可减除体液气味的、有效量的硅质结晶分子筛，其特征在于该分子筛中至少90%的四面体氧化物单元是 $\text{SiO}_2$ 四面体，该分子筛的孔径约 $5.5 \text{ \AA}$ ，在温度 $25^\circ\text{C}$ 、水蒸汽压4.6托和时间2小时的条件下的水吸附容量不高于10 wt %。

2. 权利要求1的纤维吸附制品，其中的硅质结晶分子筛至少有一部分是被活化的。

3. 权利要求1的纤维吸附制品，其中的硅质结晶分子筛在标准条件下的水吸附容量不高于6 wt %。

4. 权利要求1的纤维吸附制品，其中的硅质分子筛是一种骨架 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ ，摩尔比大于3.5的硅铝酸盐。

5. 权利要求4的纤维吸附制品，其中硅铝酸盐的 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ ，摩尔比为200—500。

6. 权利要求1的纤维吸附制品，其中的硅质分子筛包括二氧化硅多形体。

7. 权利要求1的纤维吸附制品，其中的硅质分子筛包括二氧化硅多形体和骨架 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ ，比200—500的硅铝酸盐的混合物。

8. 权利要求1的纤维吸附制品，其中的硅质分子筛包括二氧化硅多形体和一种骨架 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ ，比至少3.5的Y型沸石的混合物，其中二氧化硅多形体和Y型沸石在温度 $25^\circ\text{C}$ 、水蒸汽压4.6托和时间2-小时下，各自的水吸附容量不高于10 wt %。

9. 权利要求1的纤维吸附制品，其中的二氧化硅多形体是

硅沸石，Y型沸石是LZ-10。

10. 权利要求1的纤维吸附制品，其中的硅质结晶分子筛含有不到0.2 wt%的碱金属（以非水合态为基准）。

11. 权利要求1的纤维吸附制品，其中每100 cm<sup>3</sup> 体积的制品上，含有约0.01~50 g上述硅质分子筛。

12. 权利要求1的纤维吸附制品，其中每100 cm<sup>2</sup> 有效面积上含有约0.01~25 g上述硅质分子筛。

13 权利要求1的纤维吸附制品，其中纤维材料的结构是无纺絮胎。

14. 权利要求1的纤维吸附制品，其中的硅质分子筛分散在纤维材料中。

15. 权利要求1的纤维吸附制品，其中的硅质分子筛包在可渗透液体但又不漏出该分子筛的结构中。

16. 权利要求5的纤维吸附制品，该制品是一种月经用品。

17. 权利要求16的纤维吸附制品，该制品是卫生巾。

18. 权利要求17的纤维吸附制品，其中含有约0.01~10 g的硅质分子筛。

19. 权利要求17的纤维吸附制品，其中两种硅质分子筛包在两层可透液体的薄片之间，成三明治结构，上述两层薄片放在卫生巾中。

20. 权利要求19的纤维吸附制品，其中含有超级吸附剂。

## 具有增强的除臭性能的纤维吸附制品

本发明涉及用于吸附体液的、具有除臭性能的纤维吸附制品，如可换尿布、月经用品（如棉垫、卫生巾）、伤口敷料、绷带、失禁垫、揩擦物、可换内衣、鞋垫等等。具体而言，这些纤维制品中含有可提高除臭效果的含硅结晶分子筛成份。

纤维吸附制品早已为人所知。其中大量纤维按一定结构排列，以吸附和保留被吸附体液。保留在这些吸附制品内的体液可散发难闻的气味。

体液的气味可能来自各自化合物。这些化合物或者是在体内产生并排出人体的，如排泄物、月经、汗液、或伤口渗液，或者是微生物作用于上述体液而产生的。这些气味可来自氨、铵化合物、胺类、低级羧酸或酯如异戊酸等、醛类、硫化物等等。许多有味化合物可使人对产生臭感的嗅感临界浓度都相当低，如在空气中的体积浓度常常不到几个PPM。一般体积浓度不到40PPM的氨就可被嗅出。硫化氢的嗅感临界浓度约为1PPM，异戊酸则不到100PPM。

迄今为止，已提出许多减除这些气味的方法。如用香粉掩盖从吸附制品中散发的气味。其它方法包括利用某些物质去去除有味化合物。

去除有味化合物有几种可能的机制。如可通过化学反应使有味物质转变成无味的和/或不挥发的化合物，或使其被不挥发物质，如一种液体或固体吸收。一种有效的除臭吸附制品，特别是用来脱除嗅感临界浓度很低的体液气味的吸附制品，必须能在使用条件下基本上吸

除所有的有味化合物，而不管其浓度高低。即，该吸附制品必须能吸附即使是痕量的有味化合物，并且能在接近饱和时，也能保留住被吸附的化合物。

在用于吸附体液的纤维除臭制品中使用固体吸附剂已是公知的了。其中可将硅胶、活性氧化铝、硅藻土、漂白土、及其它粘土矿物、沸石等单独或混合在一起作为气味“吸附剂”使用，但最常用的抑制气味的固体吸附剂是活性木炭或活性炭。

1977、6、10 公开的日本专利申请说明书 70200 中公开的是像纸和疏松纤维这样的纤维制品。该吸附制品先在 100—450℃ 温度下加热处理 1—100 分钟，然后用沸石（已经过防水剂处理）、合成沸石、活性炭或钙类皂土处理。

1983、8、17 公开的日本专利申请说明书 138452 公开了一种含有吸附纤维的卫生巾，其中吸附纤维的外表面有一层沸石和抗坏血酸化合物，如抗坏血酸或异抗坏血酸的钠或钾盐，或是抗坏血酸或异抗坏血酸的酰基衍生物。其中的沸石最好是大孔的 X、或 Y 型沸石。

1981、3、30 公开的日本专利申请说明书 31425 公开了另一种卫生巾，其中的除臭剂上涂复了一层可吸附水的高分子材料。该除臭剂可是硅酸镁、硅酸钙、硅酸铝、硅胶、球藻素粉（Chlorella）叶绿素粉、离子交换树脂粉、活性炭或沸石。

1981、11、16 公开的欧洲专利申请 31569 号公开了一种含分子筛的尿布。该尿布接触用者皮肤的一面上一层纤维层，另一面是涂了分子筛的纤维层。其中的分子筛是能选择吸附铵离子的一种分子筛，如 F、W、或 A 型沸石、合成的水钙型沸石、合成的或天然丝光沸石、

菱沸石、钙十字沸石、斜发沸石等等。

1986、11、27 公开的日本专利申请说明书268253公开了一种卫生用品。该用品由天然或合成纤维制成，纤维上分散或浸上一种去辉黄煌岩系的矿物。该文公开的云辉黄煌岩（如海泡石）的吸水率约为天然沸石吸水率的4倍。用云辉黄煌岩制出的用品可吸附去除人体排出的排泄物、汗液、和人体气味。这种卫生用品可用来作尿布、卫生巾、棉塞、手巾和内衣。

1984、5、31 公开的日本专利申请说明书95042公开了一种双轴向延伸的高聚物薄片。其中含有20—70 wt %的除臭粉，如活性碳、沸石、硅藻土、粘土。薄片上有0.1—5微米的微孔，填上吸附剂后用作卫生擦巾或卫生巾，可充分吸收液体，防止其渗漏，同时除臭性和透气性都很好。

1979、11、5 公开的日本专利申请说明书141857公开了一种在两层之间加入除臭剂的叠层物。其中除臭剂为活性炭、沸石、离子交换树脂、羧甲基纤维素或聚乙二醇。

由于除臭以外的其他原因，一直将沸石和分子筛用于纤维制品中。如1986、6、26 公开的日本专利申请说明书138658公开了用不渗水的聚氨酯膜作卫生包或尿布。其中膜上带有经离子交换引入沸石的抗细菌的金属离子。这些抗细菌性的金属离子可是铜、银或锌。其中沸石的比表面大于 $150 \text{ m}^2 / \text{g}$ ，硅铝比小于14。类似的，1985、6、25公布的US4525410公开了一种纤维制品，其中至少有一部分纤维交织在一起形成网络，沸石颗粒掺入并保留在该网络结构中。该沸石的比表面至少要达到 $150 \text{ m}^2 / \text{g}$ ，且硅铝比要小于14，最好小于11，并经过银、铜、或锌的离子交换处理。

用分子筛控制其它气味已是公知的。如在 US 4 4 3 7 4 2 9 中公开的与粘土混合的水合沸石对消除动物排泄物气味特别有效。实验表明，单独用沸石消除动物排泄物气味，效果并不好，因为沸石本身的吸水性不如粘土好。US 4 4 3 7 4 2 9 提到，用粘土和沸石混合物吸收动物排泄物的某些臭气时，混合物中的沸石成份不仅是水合态的，而且其中的水合水是原始存在的水合水。该文声称，经过热处理脱去水的沸石，再加水的效果不好。

通常用于除臭的沸石，最好是骨架 Si / Al 比较小、对水或其他极性较强的分子如氨或硫化氢的吸附容量较大的一类沸石。但上述 US 4 4 3 7 4 2 9 公开的内容与此不同。该文公开了许多所谓的高硅沸石类。这些沸石是用像四烷基铵离子这样的有机模板剂合成得到的。其中包括 ZSM - 5、ZSM - 11、ZSM - 12，和 ZSM - 23。但其中择优选用的沸石品种是标准骨架 Si / Al 比约 10 的天然斜发沸石。US 4 5 4 8 9 7 1 公开了用高硅分子筛，包括二氧化硅多形物硅沸石 (Silicalite)，吸附特净化废水中的毒性有机物，如疏醇类。

本发明提供了用于吸附体液的纤维吸附制品，其中含有有效量的分子筛，以减少从该制品中散发的气味。上述分子筛包括硅质的结晶分子筛，该分子筛中至少 90% 的骨架四面体氧化物单元为  $\text{SiO}_2$  四面体，其孔径至少  $5.5 \text{ \AA}$ 。在下列标准条件下吸附水的容量不高于 10 wt %。

本发明的纤维吸附制品可基本上消除各种体液的特征气味。因此，该制品特别适用于各种可换尿布、月经用品、伤口敷料、绷带、失禁垫、卫生巾、可换内衣、鞋垫、揩擦物等。

本发明的纤维吸附制品含有硅质的结晶分子筛，该分子筛中至少



约90%、最好至少约95%的骨架四面体氧化物单元是 $\text{SiO}_2$ 四面体，且在标准条件下对水的吸附容量低于10 wt %。测定分子筛对水的吸附容量一般是在一特定的温度、压力和时间下进行的。因此，提到水的吸附容量时，应注明“标准条件”。该“标准条件”为：温度25℃，水蒸汽压4.6托，时间2小时。

对于硅铝酸盐分子筛，最常用于本发明的是骨架 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比至少约18，如约35至无限大，最好为200-500的硅铝酸盐分子筛。所有适用的硅质分子筛的孔径至少 $5.5 \text{ \AA}$ ，最好至少 $6.2 \text{ \AA}$ ，标准条件下吸附水的容量最好小于6 wt %。

用于本发明的分子筛的效果与由于水热反应而存留在微孔结构中内孔穴内的水合水无关。事实上，至少大部份、通常基本上是全部的原始水合水在去除堵塞孔的模板剂（可能以分子筛合成时的形态存在）时，就已被除掉了。焙烧可有效地去除有机物部分，同时，水洗或用腐蚀性的或稀释的无机酸溶液洗涤也可有利地去除孔隙中多余的无机合成试剂，降低碱金属的含量，特别是非沸石的，如被包藏的碱金属化合物，也是十分有利的。这些过程也可用来去除原始的水合水。

适用于本发明的硅质分子筛包括微孔性结晶硅铝酸盐，即沸石分子筛和所谓的二氧化硅多形体。对于后者的组成，最理想的是由 $\text{SiO}_2$ 四面体单元组成。但其合成形式中常含有至少痕量的铝，这些铝是由合成试剂中的杂质带入的。硅铝酸盐分子筛包括大量公知的结晶沸石。这些高硅分子筛既可从市场购得，也可通过本领域公知的方法制备，包括直接进行水热合成或涉及某些形式的晶格脱铝过程。E. M. Flanigen 关于“高” $\text{Si} / \text{Al}$  比沸石和二氧化硅分子筛的全面综述发表在下文中：“Proc. 5th. Int. Conf. Zeolites ,

NaPles, 1980", L. V. C. Rees, ed., Heyden, London, pp. 760-780. 这里作为参考文献列出。

本发明的一个重要方面是硅质分子筛对水的吸附容量在标准条件下小于10 wt %, 另一个重要内容是, 如果晶格中有  $AlO_4$  四面体的话, 该四面体单元的数目要比  $SiO_2$  四面体的数目少得多。实验表明, 硅质分子筛骨架的  $SiO_2 / Al_2O_3$  之比与该分子筛吸附水的容量, 即所谓的分子筛的疏水性之间有某种关联。但在某些情况下, 对于如  $\beta$  沸石而言, 骨架中硅质晶体量较高的分子筛, 可能缺少足够的疏水性, 或不具有所要求的吸水性。所以, 虽然许多其骨架的  $SiO_2 / Al_2O_3$  比大于约 1.8, 特别是大于约 3.5 的分子筛, 具有符合本发明要求的疏水性, 但还有一些分子筛是不符合要求的。在某些情况下, 降低分子筛中碱金属的含量, 如使其不高于 0.2 wt % (以非水合物为基准), 也是十分有利的。

我们发现, 无论是什么原因造成的, 对上面提到的大孔的硅质分子筛, 尤其是当这些分子筛已基本上脱除了原始合成时引入的水合物时, 介质种类以与脱除体液体气味有关的特殊方式起作用。采用有机模板剂, 可将许多合成分子筛制成高硅分子筛——有些甚至是用不加铝的反应混合物制成的。这些沸石具有明显的亲有机物性。其中包括 ZSM-5 (US 3702886), ZSM-11 (US 3709979), ZSM-35 (US 4016245), ZSM-23 (US 4076842), 及 ZSM-38 (US 4046859), 不一一列举。已经发现被称为 Silicalite 和 F-Silicalite 的二氧化硅分子筛特别适用于本发明, 因此是优选分子筛。这些材料分别公开在 US 4061724 和 US



4073865 中。上述合成出的硅质分子筛，只要  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  比大于 35，一般不需进行额外处理去提高其疏水性，就可适用于本发明。不能通过直接合成得到  $\text{Si} / \text{Al}$  比足够高、疏水性好的分子筛，可通过脱铝处理，氟处理等，转变成亲有机物性的沸石产品。

P. K. Maher 等在 "Molecular Sieve Zeolites", *Advan. Chem. Ser. 101*, American Chemical Society, Washington, D. C., 1971, P. 266 中介绍了用高温蒸汽处理 Y 型沸石的方法，用该法可得到亲有机物性的产品。最近报导的一种适用于沸石类的处理方法，涉及到脱铝和用硅替代脱铝后的点阵点。该法公开在 Skeels 等人申请的、1985、3、5 公布的 US 4503023 中。用卤素或卤化物处理沸石，以提高其疏水性的方法公开在 US 4569833 和 US 4297335 中。

对上述吸附剂而言，重要的是，散开的孔体系要能使气味分子容易进入其内晶穴。对于像四烷基铵离子这样的大有机模板剂离子制出的硅铝酸盐或二氧化硅多形体，必须去除平衡电荷的有机离子和任何包藏的模板剂，以便能够吸附气味分子。在这种去除过程，以及在去除无机物杂质的过程中，同时除掉了原始的水合水。虽然由于暴露在空气中而重新获得一部分水合水，但这并不影响分子筛的常规使用，因为既可用水合态分子筛，也可用脱水后的分子筛。但一般择优选用脱水的分子筛。在上面提到的脱铝过程中，原始的水合水也被同时去除，必要时，也同样地可以被恢复。

应指出的是，骨架的  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  比是重要的，但无需与常规的湿法化学分析得到的  $\text{Si} / \text{Al}$  比完全一样，特别是对于采用

高温蒸汽进行脱铝处理的情况。因为这时沸石中含铝的四面体单元虽然受到破坏，但至少仍有一部分铝保留在沸石晶体中。对于这样的沸石产品，必须借助于其他分析手段，如X-射线衍射及NMR。已经发现一种经这样的蒸汽处理的、名为LZ-10的Y型沸石特别适用于本发明，特别是将其与二氧化硅多形体Silicalite混合使用时更好。LZ-10的制备过程已在US4331694和1978、2、23申请的美国专利申请序号880561中详细公开，这里作为参考列出。两种分子筛按各种比例混合，效果都很好。但每种吸附剂的择优用量至少10 wt%，以两种吸附剂的总重量为基准，（以水合的重量为基准）。

可采用任何形状的硅质结晶分子筛。典型的例子是粉末状或团成大的颗粒，如最大直径约0.5-500μ或更大的团粒。团粒可制成任何形状，如球形、圆柱形、自由形状等。造粒时可用像氧化铝或二氧化硅这样的粘合剂。团粒中可含有下面将提及的纤维吸附制品所需的其他成份。

本纤维吸附制品含有能吸附体液如月经、小便、汗液、伤口渗出液等的纤维材料。已提出可用作吸附剂的各种纤维材料包括如木纤维、纤维素衍生物（人造丝）、棉花、合成的高聚物或合成的高聚物混合物（如聚酯、聚丙烯、尼龙、聚乙烯等）。

纤维材料可编织成网状结构，也可成非网状结构，可加工成絮胎、或网状物、或薄片、或织物、或多孔泡沫等。这些结构或用任何方便的技术，包括干法和湿法制成。

纤维吸附制品可以基本上是一种单组份制品，也可成多组份制品。具体组合方式常视制品的用途及其它成份而定。具体的单组份制品有

纸巾、无纺织物内衣、鞋垫等基本上由纤维材料制成的制品。其中纤维结构内掺入硅质分子筛。多组份的制品则可由不同的或相同材料构成的几层或几部份组成。例如卫生巾可由多层纤维吸附织物制成，揩擦布则可由多层纤维吸附薄层制成。不同成份在纤维吸附制品中起不同的作用。如可将纤维絮胎放在基本上不透水的外层与透水但无吸附性的与人体接触的内层之间，制成尿布、绷带或卫生巾。同样，可用一种强度较大、但也许基本上无吸附性的结构网，使纤维材料附着其上。这种结构网可为制成的纤维吸附制品提供很好的强度。

当将纤维吸附制品用于月经用品、失禁垫、卫生巾和尿布时，该制品内可含有其他成份，包括超级吸附材料。超级吸附材料能吸附大量的水，如常常能吸附直到其干重10倍或10倍以上的水。典型的超级吸附材料是那些水溶胀性高聚物，如多糖类、改性和再生的多糖类、接枝的多糖类、聚丙烯酸酯类、聚丙烯腈类（尤其是与聚乙烯醇接枝的聚丙烯腈类），聚乙烯醇、亲水的聚氨基甲酸酯、

部分水解的聚丙烯酰胺类、磺化聚苯乙烯、磺化的聚醚类、聚（烯化氧）等。可将超级吸附剂制成任何便于使用的形状，如纤维状、球形、膜片、或涂在纤维吸附制品的其他成份上。

可供使用的其他成份包括药物、其他吸收剂和吸附剂（包括碳酸氢钠、活性炭、粘土、硅胶和其他水吸附和/或铵离子吸附容量高的分子筛如X、Y、W、A型沸石、斜发沸石、丝光沸石、等）等等。可使用香料，但必须考虑分子筛的吸附性，一般择优选用大分子香料。

硅质结晶分子筛在纤维吸附制品中的加入量应能使被吸附的体液气味显著减少（即使不能完全消除的话）。因此，应根据纤维吸附制品的用途，改变制品中掺入的硅质结晶分子筛的量。如：将制品用于

尿布时，由于大量有味液体可能要存留在尿布里，因此分子筛的加入量要比将制品用于绷带时的加入量多。本发明纤维吸附制品中掺入的硅质结晶分子筛，其特征是加入量很少，效果很好。其原因一部份是由于这些分子筛的吸附活性，一部分是由于硅质分子筛对体液中散发的有味化合物的选择吸附。例如，只要0.1g硅质分子筛就能有效地除去月经用品散发的气味。

可用各种方式表示纤维吸附制品中硅质分子筛的用量，如：以每件制品为基准，以有效面积为基准，以体积为基准，等等。由于纤维吸附制品的材料、构成及形状各异，纤维结构各异，因此，要建立一种正确有效的比较基准来确定硅质分子筛的含量，是有困难的。但一般可用单位体积纤维结构（未挤压过、干燥的）上的克数，或单位有效面积（即纤维结构主平面的面积）上的克数表示硅质分子筛的含量。一般每100cm<sup>3</sup>体积纤维材料上硅质分子筛的含量至少约0.001g，有时直到50g，最好为0.01—25g，通常在0.05—10g之间。典型的，每100cm<sup>2</sup>有效面积上硅质结晶分子筛含量约0.01—25g，如约0.05—10g。用途不同时，如用作月经用品时，每只垫或每个塞上分子筛用量约为0.01—10g；用作尿布时，其用量为每块尿布约0.05—50g，对于鞋垫，则每垫用量约为0.05—10g。

硅质结晶分子筛可以任何适宜方式加到纤维吸附制品中。例如，可使其松散地分散在含纤维材料的絮胎或薄片内。但一般最好将其充分固定在纤维吸附制品内，使其不易漏出，沾至人体上。例如，可将分子筛放到可渗透液体的纤维吸附袋内，分子筛不能从袋内移出。即，将分子筛置于两层经加热密封的可渗透的絮胎或薄片之间，薄片上可穿

些小孔以达到所需的渗透性。一种将硅质结晶分子筛固定在纤维吸附制品中的颇具吸引力的方法是，在作为吸附剂的两层薄片或织物之间，放入分子筛，然后通过用针打孔的机械方式或用乳胶粘接、或用热封的方式，将两层粘接在一起。含分子筛的复合竹很容易处理，包括切割、成型及装入纤维吸附制品。

使用分子筛的另一种方法是将其作为填料如将至少 1 wt%，如约 1—70 wt%，如 5—70 wt% 的分子筛填入高聚物膜，或纸类材料内。这些膜或材料内可能含有纤维材料，或将被放入纤维吸附制品内。或者也可以类似方式将分子筛加到高分子熔融物制成的纤维材料和/或任何超级吸附材料中。也可利用至少一部分吸附制品上的粘合剂材料加入分子筛（如，衬里、纤维材料、结构元件等），或甚至通过使分子筛与热塑材料（如衬里、纤维材料、结构元件等）接触，（如果热塑材料是在足够高的温度下变粘的话，）来加入分子筛。

图 1 是卫生巾的透视图；

图 2 是图 1 所示卫生巾沿 2—2 剖面线的剖面图。

图 1 示出带织物贴面 12 的卫生巾 10。图 2 是表示卫生巾 10 构造的剖面图。参照图 2，织物贴面 12 为透水性的无纺布，紧靠其内层——有一环绕卫生巾四周和底面的不透水层 14。在由织物贴面 12 和不透水层 14 所围成的体积内，装有用以吸附液体的纤维絮胎 16，絮胎 16 里画出了超级吸附剂颗粒 18。如图所示，无纺布 20 和 22 构成了三明治结构，位于絮胎 16 中间，可渗透液体。在织物 20 和 22 之间分散有硅质分子筛，织物 20 和 22 用乳胶固定在一起。另一种方式是，把织物 20 和 22 直接附在卫生巾 10 的顶部或底部。

本发明通过下面的例子予以具体说明。体液，如月经中可含有低级羧酸和胺类，实例 1—19 说明硅质分子筛去除典型地存在于月经中的有味成份异戊酸和三乙胺的效果。实例 1—20 中，将一定量的高硅硅铝酸盐和二氧化硅多形体以可重现及恒定不变的方式暴露于各种有味物质中，以测定被吸附气味的相对量或绝对量。实验中使用了配有聚四氟乙烯衬的硅橡胶隔片的 40 ml 螺帽管形瓶，测得该瓶容量为  $43.5 \pm 0.1$  ml。

用由 Analabs, Inc., Hamden, Connecticut 得到的、70/80 目色谱纯的、标有 ANASORB 级的活性炭吸附剂。

将上述吸附剂称量，加入管形瓶，拧上盖。用 Hamilton 注射器将待吸附物加到密封的管形瓶中，用手摇动样品，使液—固—气三相混合，称量混合后 5—10 分钟内，用气相色谱分析管形瓶上部的气体。

为确定实验用挥发性化合物在空气中的最大蒸汽浓度，将纯化化合物放入容量为 43.5 ml 的管形瓶中，至少放置 1 小时后再进行分析。一般从 43.5 ml 管形瓶上部取 2 微升样品进行分析，并注入 2 微升室内空气，以保持瓶内气压不变。

每次注射样品前后，都将注射器针头置于真空下（压力估计小于  $5 \times 10^{-3}$  托）、200℃ 的注射器清洁剂内。用 100 瓦灯泡作热源，置于注射器上方 1 至 2 英吋处，去除吸附在注射器聚四氟乙烯部件上蒸汽分子造成的任何交叉污染。注射器在使用前，在真空条件下加热约 5 分钟，经过清洁处理后，用其分析室内空气，证明注射器内无污染。

用气相色谱分析测定管形瓶内上部气味组分的浓度，色谱柱为 0.32 mm（内径）× 30 m 的熔氧化硅吸附剂毛细管柱，柱内有一



层1微米厚聚乙二醇内涂层作为吸附剂。用火焰离子检测器确定保留时间，炉温条件为50℃下保持4分钟，然后以每分钟10℃的速度升温至150℃。

#### 例1

(a) 将10微升异戊酸放入一有盖的43.5 ml 管形空瓶中，按上述过程测出瓶上部蒸汽浓度为668 PPM，保留时间为4.83分钟，同时在4.22分钟有一小的附加峰。

(b) 向上面(a)中含有异戊酸的管形瓶内加入0.5 g碳酸氢钠，发现管形瓶上部的异戊酸浓度降为2.2 PPM，在步骤(a)中观察到的4.22分钟的峰仍然存在。另外，在4.87、6.36、6.61、和6.94处出现新的色谱峰。

(c) 向上面(a)中含有异戊酸的管形瓶内加入0.5 g等量Silicalite 和LZ-10分子筛，发现管形瓶上部异戊酸浓度降至低于气相色谱检测极限；(该极限值为约0.82 PPM)，以外，4.22处峰消失，且无任何新的峰。

#### 例2-9

测定了8种不同吸附材料脱除空气中三乙胺的能力。三乙胺是各种动物和人类排泄物中的一种常见成份。实验时，将500 mg吸附剂固体放入43.5 ml 管形瓶内，加入足量三乙胺，使其含量达到4.37 wt%。作为对照，在另一个没有吸附剂的管形瓶内也加入三乙胺。按上述同样方法分析管形瓶上部蒸汽。例2及下面例子中用的LZ-20，是一种经过蒸汽稳定处理的Y型沸石，其制备方法与制备LZ-10的方法基本相同，只是用蒸汽处理的条件较温和，得到的沸石在标准条件下的水吸附容量约10 wt%，钠含量(以Na<sub>2</sub>O

表示) 0.2 wt%, (以非水合态为基准)。例 9 及下面例子中所用的 LZ-105-5 吸附剂, 是一种 ZSM-5 型的分子筛, 制备时未用有机模板剂, 其  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比约为 36.7,  $\text{Na}_2/\text{Al}_2$  比为 1.19。例 5 的吸附剂组合是等量的 LZ-10 和 Silicalite 的混合物。分析结果见下表。

表 I

	吸附剂	顶部的三乙胺
		PPM
	无	470.
例 2	LZ-20	.003
例 3	LZ-10	.010
例 4	活性炭	.017
例 5	LZ-10; Silicalite	.033
例 6	硅胶	19.74
例 7	Silicalite	<108.
例 8	$\text{NaHCO}_3$	<108.
例 9	LZ-105-5	<108.

#### 例 10

用异戊酸和丁硫醇混合物, 不断增加其加入量, 以测定该混合物在由等量 LZ-10 和 Silicalite 组成的组合剂上的负载量与管形瓶上部残留浓度之间的关系。结果如下。

00.12.05

表		II	
吸附剂上负载量 wt %		处理后空气中的残留量 (PPM)	
异戊酸	丁硫醇	异戊酸	丁硫醇
无吸附剂		1.58	206
0.93	0.83	.0012	.0011
1.86	1.67	.0011	.0011
2.79	2.65	.0019	.0097
3.71	3.33	.0014	.0136
7.43	6.67	.0021	.0762
9.29	8.34	.0174	4.73

例 11-18

用另一些吸附剂重复例 2-9。结果如下

表		II	
吸附剂		上部的混合物 PPM	
无		异戊酸	丁硫醇
		1.58	206
例 11	LZ-20	.0104	.2266
例 12	LZ-10	.0038	.5768
例 13	LZ-105-5	.5846	.0659
例 14	Silicalite	.3160	4.326
例 15	硅胶	.8216	6.386
例 16	Silicalite ; LZ-10*	.0237	.2060
例 17	LZ-105-5 ; LZ-20*	.0111	.0659
例 18	Silicalite; LZ-20*	.0174	.0082

例 19

将例 11—18 中样品在室温下，置于密封瓶内，24 小时后再测定，结果如下。

吸附剂	表 IV	
	顶部混合物 PPM	
	异戊酸	丁硫醇
无	1.58	206
Silicalite	.0458	.1133
LZ-20	.0190	.7416
LZ-10	.0790	2.06
LZ-105-5	.4266	2.47
Silicalite; LZ-10	.5214	28.84

例 20

为确定缺少所需疏水性的某些高硅分子筛不适宜作为本发明吸附剂，用一种骨架  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比 25:4，标准条件下水吸附容量 14.28 wt% 的  $\beta$  型沸石吸附异戊酸；由主观嗅觉实验发现，与吸附剂接触后，仍可嗅到很大的异戊酸气味。

例 21

一种市售卫生巾（牌号 STAYFREE，出自 Johnson & Johnson Company），已被一妇女在行经时用过。取出的卫生巾既使用香水处理后，仍能嗅到明显气味。将等量的活化 Silicalite 和 LZ-10 沸石的混合物，撒在污物部份，使其足以复盖污物，这时不再能嗅到气味。

例 22

66-13-05

将两片由纤维素制成的无纺薄片制成含均匀分布的硅质分子筛的三明治片。每一薄片约 1 mm 厚，12 cm 宽，25 cm 长。用聚酯将两薄片封合成厚度约 2 mm 的一片，内装约 1 g 等量的活化 Silicalite 和 LZ-10 沸石的混合物。

将该薄片对折后装在购买来的卫生巾（牌号 STAYFREE，出自 Johnson & Johnson Company）上面，经一妇女在行经时使用，使用后卫生巾上无可嗅出气味。

申请号 88 1 09236  
Int. Cl.<sup>5</sup> A61F 13/00  
审定公告日 1992 年 5 月 6 日

